

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001206862 A**

(43) Date of publication of application: **31.07.01**

(51) Int. Cl

C07C 39/17

C07C 37/20

// C07B 61/00

C08G 64/04

(21) Application number: **2000015924**

(22) Date of filing: **25.01.00**

(71) Applicant: **OSAKA GAS CO LTD**

(72) Inventor: **KAWASAKI SHINICHI
YAMADA MITSUAKI
SUDA YASUHIRO**

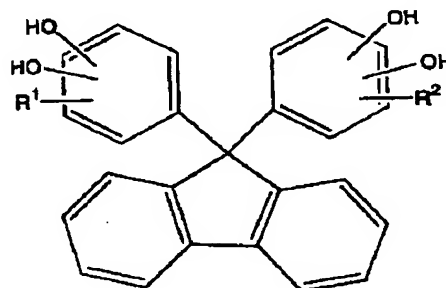
**(54) FLUORENE COMPOUND AND METHOD FOR
PRODUCING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new multi-functional type fluorene compound.

SOLUTION: A fluorene compound characterized by being represented by the general formula (I) (R¹ and R² are each independently hydrogen or a 1 to 6C alkyl, and may be same or different each other), or a salt thereof.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(I)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-206862

(P2001-206862A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト* (参考)

C 0 7 C 39/17

C 0 7 C 39/17

4 H 0 0 6

37/20

37/20

4 H 0 3 9

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

4 J 0 2 9

C 0 8 G 64/04

C 0 8 G 64/04

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願2000-15924 (P2000-15924)

(22) 出願日

平成12年1月25日 (2000.1.25)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 川崎 真一

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 山田 光昭

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

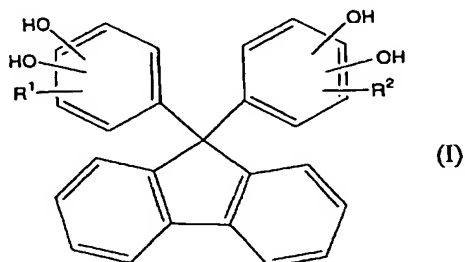
(54) 【発明の名称】 フルオレン化合物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 多官能型の新規なフルオレン化合物を提供する。

【解決手段】 下記、一般式 (1)

【化1】

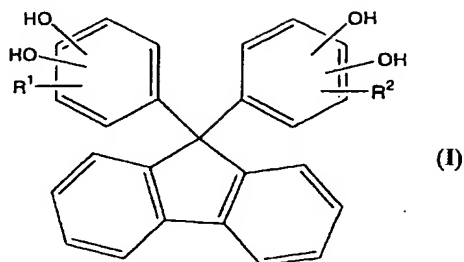
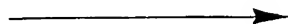
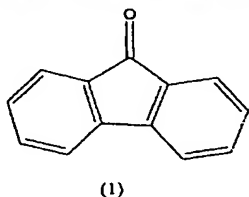


(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素または炭素数1～6のアルキル基を示し、相互に同じであっても、異なってもよい) で表されることを特徴とするフルオレン化合物またはその塩。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記、一般式 (I)

【化 1】

(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素または炭素数

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なフルオレン化合物に関し、高分子材料や樹脂材料の原料、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート等の熱可塑性樹脂の原料、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の原料、硬化剤、改質剤等として有用な新規なフルオレン化合物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】ポリカーボネート、ポリアリレート等の熱可塑性樹脂の原料、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の原料、硬化剤、改質剤等として有用なフルオレン化合物として、2官能型のビスフェノールフルオレンなどが用いられているが、耐熱性、耐水性、耐薬品性、電気特性、機械特性等の諸特性の一段の向上が求められている。そこで、そのような要請に応えるための多官能型の新規なフルオレン化合物が要請されている。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討した結果、4ないし6官能型のフルオレン化合物が、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】本発明は、下記の項1～項3に関する。

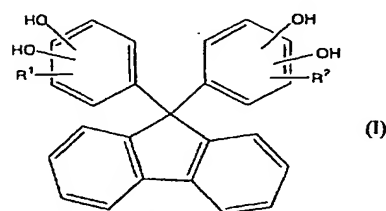
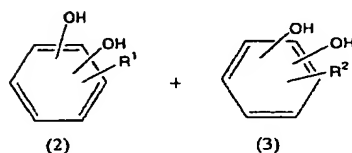
* 1～6のアルキル基を示し、相互に同じであっても、異なってもよい)で表されることを特徴とするフルオレン化合物またはその塩。

【請求項 2】 R¹及びR²がいずれも水素である請求項 1に記載のフルオレン化合物またはその塩。

【請求項 3】フルオレン (1) と 2つのカテコール化合物 (2)、(3) をチオ酢酸又はβ-メルカプトプロピオン酸、及び酸触媒 (塩酸または硫酸) の存在下で反応させることを特徴とする一般式 (I) のフルオレン化合物の製造方法。

【化 2】

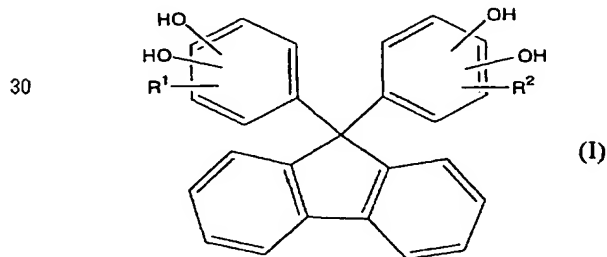
*



項 1. 下記、一般式 (I)

【0005】

【化 3】



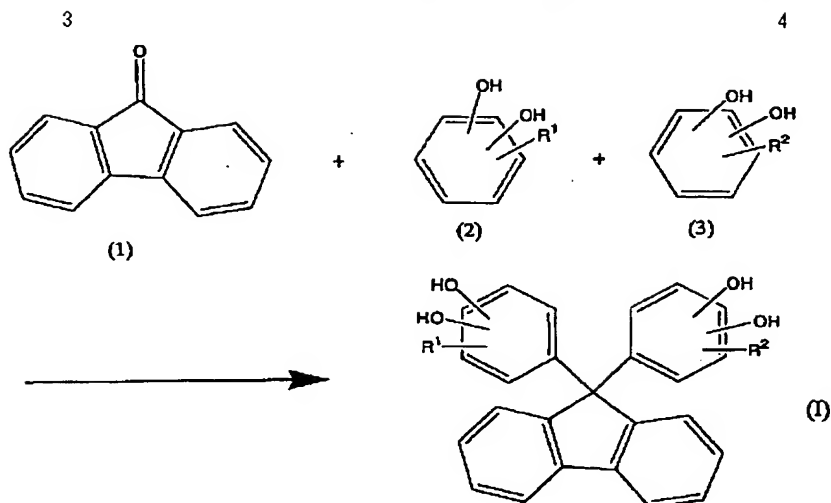
【0006】(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素または炭素数 1～6 のアルキル基を示し、相互に同じであっても、異なってもよい)で表されることを特徴とするフルオレン化合物またはその塩。

項 2. R¹及びR²がいずれも水素である項 1に記載のフルオレン化合物またはその塩。

項 3. フルオレン (1) と 2つのカテコール化合物 (2)、(3) を反応させることを特徴とする一般式 (I) のフルオレン化合物の製造方法。

【0007】

【化 4】



【0008】

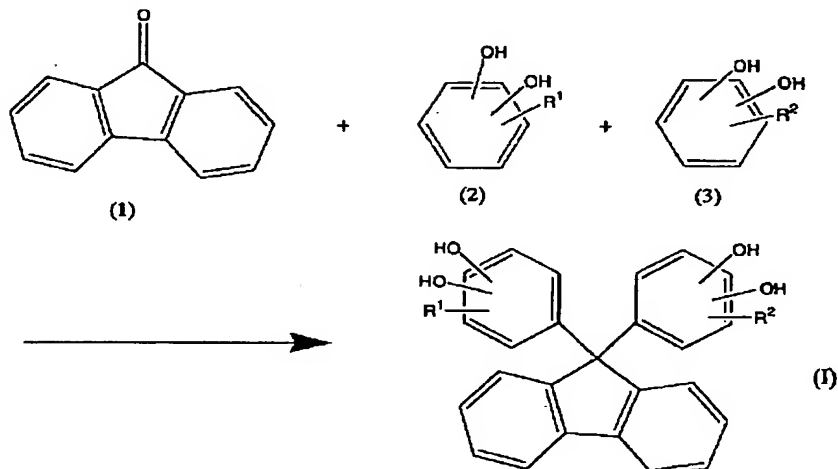
【発明の実施の形態】本発明のフルオレン化合物において、2つのフェニル基の置換基の位置は異なってもよいが、同一であるのが好ましい。

【0009】炭素数1～6のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの直鎖又は分枝を有するアルキル基が挙げられる。

【0010】 R^1 及び R^2 は、好ましくはともに水素である。

【0011】本発明の好ましいフルオレノン以下に示す。

- ・9,9-ビス-(3',4'-ジヒドロキシフェニル)-フルオレン
- ・9,9-ビス-(2',4'-ジヒドロキシフェニル)-フルオレン



【0014】(式中、 R^1 及び R^2 は前記に定義したとおりである。)

フルオレノン(1)とカテコール(2),(3)をチオ酢酸又はβ-メルカプトプロピオン酸、及び酸触媒(塩酸又は硫酸)の存在下に反応させて、目的とするフルオレン化合物(I)を得ることができる。

【0015】反応は、フルオレノン(1)1モルに対しカ

*・9,9-ビス-(3',5'-ジヒドロキシフェニル)-フルオレン

・9,9-ビス-(2',3'-ジヒドロキシフェニル)-フルオレン

・9,9-ビス-(2',6'-ジヒドロキシフェニル)-フルオレン

・9,9-ビス-(2',5'-ジヒドロキシフェニル)-フルオレン

フルオレン化合物の塩は、フルオレン化合物を適当な溶媒に溶かし、1又は2当量の塩基(アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属アルコシド)を加え、溶媒を蒸発させることにより得ることができる。

【0012】本発明の一般式(I)のフルオレン化合物は、例えば下記の反応工程式1に従い製造することができる。

<反応工程式1>

【0013】

* 【化5】

テコール(2),(3)を各1モル～過剰量、チオ酢酸又はβ-メルカプトプロピオン酸及び酸触媒を適量使用し、70～120℃で20分～20時間程度反応させることにより、有利に進行する。

【0016】

【発明の効果】本発明によるフルオレン化合物は、高分子材料や樹脂材料の原料、例えば、ポリカーボネート、

ポリアリレート等の熱可塑性樹脂の原料、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の原料、硬化剤、改質剤等として有用である。

【0017】特に、本発明による新規なフルオレン化合物は、官能基である水酸基を4つ有しており、架橋構造を形成することが可能であることから、耐熱性、耐水性、耐薬品性、電気特性、機械特性等の諸特性に優れている。

【0018】本発明によるフルオレン化合物を原料として得られる高分子材料、樹脂材料は、低誘電率および低誘電正接を有し、誘電特性に優れる。また、高耐熱で、低吸水性・低吸湿性であることから、本発明によるフルオレン化合物を原料として得られる高分子材料を電子・電気機器用途に成形した部品の耐熱性が向上し、吸水・吸湿量を低くすることができ、また、機械的にも強度を高めることができる。

【0019】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明らかにする。

【0020】実施例1

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積1000mlの容器に純度99.5重量%のフルオレノン（大阪ガスケミカル製）90g（0.5mol）とカテコール（キシダ化学株式会社製）220g（2.0mol）を仕込み、 β -メルカプトプロピオン酸0.4mlと95%の硫酸80mlを加えて、反応液を85℃で1時間攪拌して反応を完結させた。

【0021】反応終了後、反応液にメタノールもしくはイソプロピルアルコール360gを加えて60℃まで加温し、1時間攪拌を継続した。次に純水900gを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させた。得られた化合物9,9-ビス-(3',4'-ジヒドロキシフェニル)-フルオレンの収量は153.0gであり、収率は80.1%であった。得られた化合物の構造分析は次のとおりである。マスペクトルの分子イオンピーク (m/e) : 382

* 赤外線吸収スペクトル (cm^{-1}) :

フルオレン骨格 : 745

フェノール : 3500付近, 1327, 1199

芳香環 : 3065, 1606, 1514, 1449

ベンゼン環3置換体 : 1115, 1036, 864, 807

1H NMR ($CDCl_3$) δ : 6.3 (2H, dd), 6.6 (4H, d), 7.3 (6H, m), 7.8 (2H, dd)

実施例2

実施例1と同じ容器に純度99.5重量%のフルオレノン90g（0.5mol）とカテコール（キシダ化学株式会社製）220g（2.0mol）を仕込み、チオ酢酸0.4mlと36%の塩酸80mlを加えて、反応液を85℃で1時間攪拌して反応を完結させた。反応終了後、反応液にメタノールもしくはイソプロピルアルコール360gを加えて60℃まで加温し、1時間攪拌を継続した。次に純水900gを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させた。得られた化合物9,9-ビス-(3',4'-ジヒドロキシフェニル)-フルオレンの収量は156.8gであり、収率は82.1%であった。

実施例3

実施例1と同じ容器に純度99.5重量%のフルオレノン90g（0.5mol）とカテコール（キシダ化学株式会社製）132g（1.2mol）、トルエン270gをそれぞれ仕込み、 β -メルカプトプロピオン酸0.4mlと95%の硫酸80mlを加え、反応液を85℃で1時間攪拌して反応を完結させた。

【0022】反応終了後、反応液にメタノールもしくはイソプロピルアルコール180gを加えて60℃まで加温し、1時間攪拌を継続した。次に純水900gを加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させた。得られた化合物9,9-ビス-(3',4'-ジヒドロキシフェニル)-フルオレンの収量は153.8gであり、収率は80.5%であった。

フロントページの続き

(72)発明者 須田 康裕

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 4H06 AA01 AA02 AB49 AC25 AC41
AD15 AD17 BA28 BA36 BA37
BA52 BA66 BB11 BC10 BC19
FC56 FG40
4H039 CA60 CD40 CL25
4J029 AA10 AB07 AC01 AE01 BC09
BD08